

Process for the production of mouldings and coatings

Patent number: DE3124232
Publication date: 1983-02-17
Inventor: BECKER WILHELM DR (DE); MARTEN MANFRED (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- **international:** **C08G59/50; C08G59/62; C08G59/64; C08G59/00;**
(IPC1-7): E02D15/08; C08G59/62; C08J3/24;
C08L63/00; C09D3/58
- **europaean:** C08G59/50; C08G59/62; C08G59/64
Application number: DE19813124232 19810620
Priority number(s): DE19813124232 19810620; DE19803023464 19800624

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3124232

A further embodiment of the process for the production of mouldings and coatings by reacting epoxide compounds containing more than one 1,2-epoxide group per molecule, optionally mixed with monoepoxides, with substituted amines, where the substituted amines employed are compounds of the formula containing no free phenols, where R<2> is R<1> is -H or -CH₃ and R<3> is H-, HO-, HOOC- or CH₃-, where the amines of the formula (I) are prepared by reacting xylylenediamine or isomer mixtures thereof and/or hydrogenation products thereof in the form of bis(aminomethyl)cyclohexane, with phenol-free dimethylaminomethylphenol or -cresol with elimination of dimethylamine, according to Patent ... (Patent Application P 3023464.1), characterised in that the compounds of the formula (I) are prepared by reacting xylylenediamine or isomer mixtures thereof and/or hydrogenation products thereof in the form of bis(aminomethyl)cyclohexane, with phenol-free Mannich bases made from phenols, formaldehyde and primary monoamines whose aliphatic alpha -C atom is bonded to at least two aliphatic C atoms of hydrocarbon radicals, and/or substitution products thereof which contain a group which is inert for the reaction, with substantial or complete elimination of the primary monoamines present in the Mannich phase.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 31 24 232 A 1**

②1 Aktenzeichen:
②2 Anmeldetag:
④3 Offenlegungstag:

P 31 24 232.4
20. 6. 81
17. 2. 83

⑤ Int. Cl. 3:
E 02 D 15/08
C 08 G 59/62
C 09 D 3/58
C 08 J 3/24
C 08 L 63/00

DE 31 24 232 A 1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

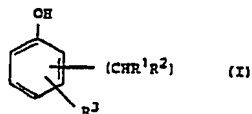
⑥1 Zusatz zu: P 30 23 464.1

⑦2 Erfinder:
Becker, Wilhelm, Dr., 2000 Hamburg, DE; Marten, Manfred,
2104 Hamburg, DE

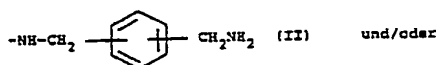
Leistungseigentum

⑤4 **Verfahren zur Herstellung von Formkörpern und Überzügen**

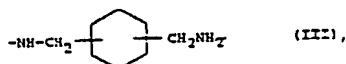
Weitere Ausbildung des Verfahrens zum Herstellen von Formkörpern und Überzügen durch Umsetzen von Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül, die sich gegebenenfalls im Gemisch mit Monoepoxiden befinden, mit substituierten Aminen, wobei man als substituierte Amine solche Verbindungen der allgemeinen Formel



einsetzt, die keine freien Phenole enthalten, wobei R²



und/oder



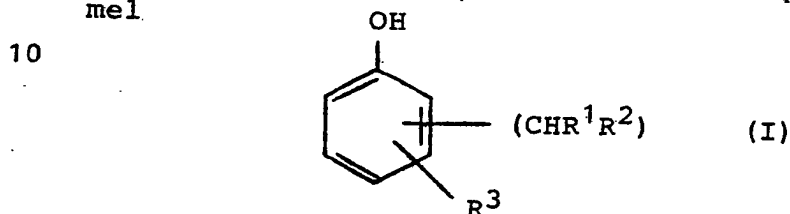
R¹ -H oder -CH₃ und R² H-, HO-, HOOC- oder CH₃- bedeuten, wobei die Amine der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl-)cyclohexan mit phenolfreiem Dimethylaminomethyl-phenol oder -kresol unter Abspaltung von Dimethylamin hergestellt werden, gemäß Patent ... (Patentanmeldung P 3023464.1), dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl-)cyclohexan mit phenolfreien Mannich-Basen aus Phenolen, Formaldehyd und primären Monoaminen, deren aliphatisches α -C-Atom an mindestens zwei aliphatische C-Atome von Kohlenwasserstoffresten gebunden ist, und/oder deren Substitutionsprodukten, die eine für die Reaktion inerte Gruppe enthalten, unter weitgehender oder vollständiger Abspaltung der in der Mannich-Phase enthaltenen primären Monoamine hergestellt werden.

(31 24 232)

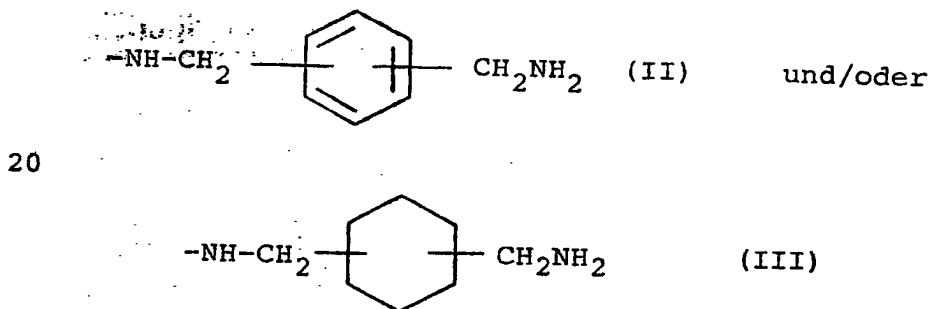
DE 31 24 232 A 1

Patentanspruch

Weitere Ausbildung des Verfahrens zum Herstellen von Formkörpern und Überzügen durch Umsetzen von Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül,
 5 die sich gegebenenfalls im Gemisch mit Monoepoxiden befinden, mit substituierten Aminen, wobei man als substituierte Amine solche Verbindungen der allgemeinen Formel



15 einsetzt, die keine freien Phenole enthalten, wobei R²



25 R¹ -H oder -CH₃ und R³ H-, HO-, HOOC- oder CH₃- bedeuten, wobei die Amine der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl-) cyclohexan mit phenolfreiem Dimethylaminomethyl-phenol
 30 oder -kresol unter Abspaltung von Dimethylamin hergestellt werden, gemäß Patent (Patentanmeldung P 30 23 464.1), dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrie-
 35 rungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl)-cyclohexan mit phenolfreien Mannich-Basen aus Phenolen, Formaldehyd

SECRET

HOE 8T/F 149

- 16 - 2.

- und primären Monoaminen, deren aliphatisches α -C-Atom an mindestens zwei aliphatische C-Atome von Kohlenwasserstoffresten gebunden ist, und/oder deren Substitutionsprodukten, die eine für die Reaktion inerte Gruppe enthalten, unter weitgehender oder vollständiger Abspaltung der in der Mannich-Base enthaltenen primären Monoamine hergestellt werden.
- 5

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern und Überzügen

Zusatz zu Patent (Patentanmeldung P 30 23 464.1)

Es ist bekannt, aliphatische oder cycloaliphatische Amine, wie Triäthylentetramin, Isophorondiamin, m-Xylylendiamin oder 2-Aminoäthylpiperazin, entweder unmodifiziert oder in Form von Epoxidaddukten zusammen mit flüssigen Epoxidharzen auf der Basis von aromatischen oder aliphatischen Grundkörpern als lösungsmittelfreie Anstrichsysteme zu verwenden. Derartige Produkte sind im Handel und können zur Erzielung optimaler Verarbeitungseigenschaften noch Modifizierungsmittel (niedermolekulare Mono- oder Diglycidylverbindungen sowie Beschleuniger) enthalten. Die Aushärtung der Anstriche erfolgt im Temperaturbereich von 10 bis 30°C.

Man erhält farbstabile Anstriche, jedoch mit schlechten lacktechnischen Eigenschaften und schlechten Beständigkeiten gegenüber Chemikalien. Vor allem wird die Filmoberfläche bei der Aushärtung im Temperaturbereich von 10 bis 30°C und in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit und CO₂ sehr nachteilig beeinflusst: Es treten Glanzminderung, Schleier, Weißanlaufen ("flushing") und Ausschwitzungen auf, die die Anwendung dieser Härter für viele Anwendungszwecke unmöglich machen. Derartige Systeme eignen sich auch nicht zur Herstellung von Anstrichen, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, da die Härter auf Basis von Amin den Epoxidharzbeschichtungen eine ungenügende Resistenz gegenüber organischen Säuren (z.B. Fruchtsäften) verleihen.

Durch Zusatz von Phenolen, z.B. Alkylphenolen, oder methylolgruppenhaltigen Verbindungen zu den obigen Systemen konnten zwar gewisse Verbesserungen erzielt werden, von denen die bessere Filmoberfläche hervorzuheben ist. Nach wie vor unbefriedigend ist jedoch einerseits die kurze Topfzeit der Mischungen und andererseits die Beständigkeit der erzeugten Filme gegenüber organischen Säuren, wässrigen Agenzien und Alkohollösungen. Mit diesen Lösungsmitteln werden nämlich Bestandteile des Films, insbesondere die als Beschleuniger

20.15.01
- 2/-4

zugewetzten Phenole, herausgelöst, was den Einsatz solcher Systeme auf dem Lebensmittelsektor unmöglich macht.

- 5 Nachteilig ist außer der hohen Reaktivität und der dadurch bedingten bereits erwähnten kurzen Topfzeit die Eigenviskosität dieser Härtungsmittel.

- 10 Bekannt ist auch die Aktivierung von Diaminen, die als Vernetzer für Epoxidverbindungen eingesetzt werden, z.B. Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin oder cycloaliphatischen Diaminen durch gemeinsame Kondensation mit Phenolen und Aldehyden bzw. durch Umsetzung, z.B. von 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethylcyclohexylamin, mit Phenol-Aldehyd-Reaktionsprodukten. Obgleich
15 diese Kondensationsprodukte schon einige Verbesserungen gegenüber einer einfachen Aktivierung der Polyamine durch Zumischung von Phenolen bringen, genügen sie noch nicht allen Ansprüchen.

- 20 Die mit diesen bekannten Vernetzern mit Epoxidharzen auf Bisphenol A-Basis hergestellten Beschichtungen werden auch in starkem Maße durch organische Säuren angegriffen oder bilden beim Benetzen mit Wasser einen weißen Belag aus. Außerdem sind auch die mechanischen Eigenschaften der
25 ausgehärteten Epoxidharzmassen unbefriedigend.

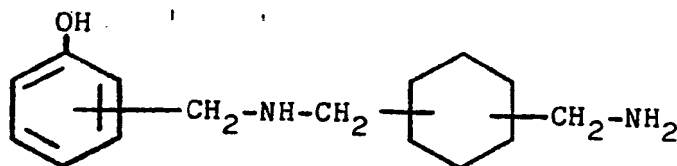
- Aus der DE-OS 26 12 211 und DE-AS 20 25 159 ist weiter bekannt, daß durch Umsetzung aliphatischer Amine mit Formaldehyd und Phenol Aminhärter synthetisiert werden können,
30 deren Mischungen mit Epoxiden Filme mit guten Beständigkeiten gegenüber organischen Säuren und verdünnten Alkoholen ergeben. Diese Härtungsmittel enthalten jedoch freies Phenol, das ebenfalls durch Lösungsmittel aus den Filmen herausgelöst werden kann, was den Einsatz solcher Systeme
35 auf dem Lebensmittelsektor unmöglich macht.

In der DE-AS 20 25 159 ist als Kondensationsprodukt 8 die Herstellung einer Mannich-Base der allgemeinen Formel

20.05.81

3124232

- 3 - 5 .



- 5 beschrieben, die kein freies Phenol enthält und die zu 35 Gew.-% in 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-cyclohexylmethan gelöst, als Vernetzungsmittel für Epoxidharze dienen kann. Der Einsatz dieser Verbindung auf dem Lebensmittelsektor ist wegen der Phenolfreiheit möglich. Durch den geringen Anteil
- 10 von phenolischen Hydroxylgruppen von 2,4 Gew.-% in dieser Lösung aus Mannich-Base und Amin ist jedoch besonders bei niedrigen Temperaturen nur eine sehr langsame Aushärtung zu erreichen.
- 15 Bekannt ist weiterhin nach DE-OS 28 23 682, als Härtungsmittel Umsetzungsprodukte, die aus Mannich-Basen und Polyaminen unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin hergestellt werden, einzusetzen. Diese Härtungsmittel sind Umsetzungsprodukte aus Polyaminen oder aromatischen
- 20 Aminen mit Mannich-Basen aus Formaldehyd, Phenolen, und sekundären Aminen. Sie können, da sie Phenol nur in gebundener Form enthalten, in gewissem Umfang für Beschichtungen auf Basis von Epoxidharzen auf dem Lebensmittelsektor eingesetzt werden. Jedoch werden derartige Beschichtungen
- 25 schon durch verdünnte

20.05.81

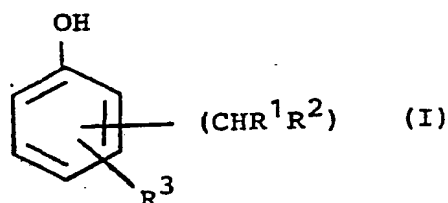
3124232

- 4 - 6.

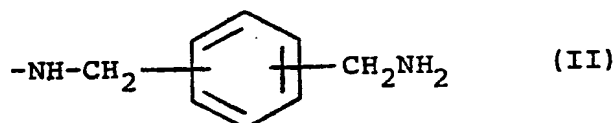
wäßrige Lösungen organischer Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure, nach kurzer Zeit zerstört.

5 Ziel des Hauptpatentes ist es, Härtungsmittel zur Verfügung zu stellen, die sowohl frei von ungebundenem Phenol sind als auch eine hervorragende Chemikalienbeständigkeit, besonders gegenüber organischen Säuren, aufweisen.

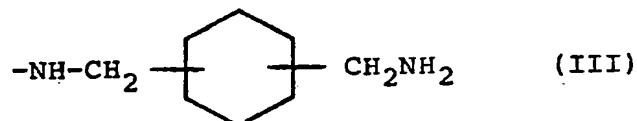
10 Gegenstand des Hauptpatentes ist ein Verfahren zum Herstellen von Formkörpern und Überzügen durch Umsetzen von Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül, die sich gegebenenfalls im Gemisch mit Monoepoxiden befinden, mit substituierten Aminen, wobei
15 man als substituierte Amine Verbindungen der allgemeinen Formel



einsetzt, wobei R^2



und/oder



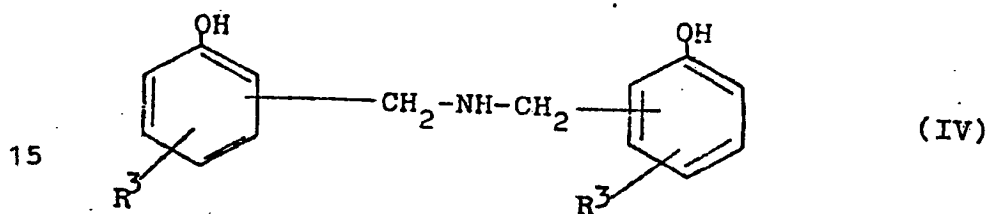
35 R^1 -H oder $-CH_3$ und R^3 H-, HO-, HOOC- oder CH_3 - bedeuten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß solche Amine der Formel (I), die keine freien Phenole enthalten, eingesetzt werden, die durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl-)cyclohexan nach einem der folgenden Verfahren hergestellt worden sind:

20.05.81

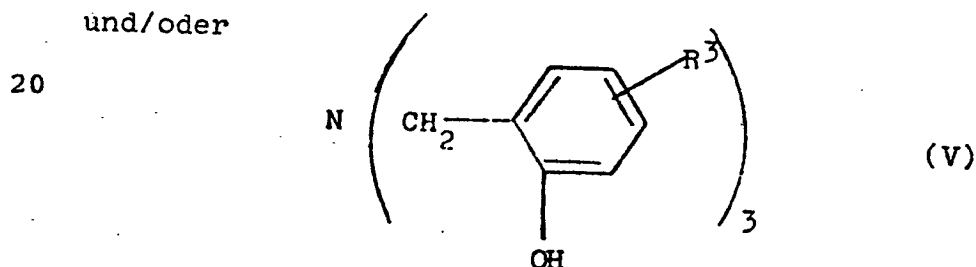
3124232

- 5 - 2.

- a) mit Hydroxybenzaldehyden oder Hydroxyacetophenonen in erster Stufe zu den Schiff'schen Basen, in zweiter Stufe deren Hydrierung zu Verbindungen der Formel (I),
- 5 b) mit phenolfreiem Dimethylaminomethyl-phenol oder -kresol zu Verbindungen der Formel (I), unter Abspaltung von Dimethylamin,
- c) mit Phenol-Hexamethylentetramin-Kondensationsprodukten
10 der Formeln



und/oder



25 die keine freien Phenole enthalten, zu Verbindungen der Formel (I) unter Abspaltung von Ammoniak.

Nach diesem Verfahren lassen sich Be-
30 schichtungen mit einer hervorragenden Chemikalienbeständigkeit herstellen.

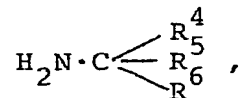
Für manche Anwendungszwecke weisen diese
Amine eine recht hohe Viskosität auf, so
35 daß es erwünscht ist, die Verarbeitung besonders dann, wenn niedrige Schichtdicken hergestellt werden sollen, zu erleichtern.

20-05-81

- 6/ - 8.

Dieser Nachteil kann gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch überwunden werden, daß in Abänderung des Verfahrensweges b) des Hauptpatentes die Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung von Xylylendiamin oder dessen Isomerengemischen und/oder dessen Hydrierungsprodukten in Form von Bis-(aminomethyl)-cyclohexan mit phenol-freien Mannich-Basen aus Phenolen, Formaldehyd und solchen primären Monoaminen, deren aliphatisches α -C-Atom an mindestens zwei aliphatische C-Atome von Kohlenwasserstoffresten gebunden ist, und/oder deren Substitutionsprodukte, die eine für die Reaktion inerte Gruppe enthalten, unter weitgehender oder vollständiger Abspaltung der in der Mannich-Base enthaltenen primären Monoamine hergestellt werden. Die erfindungsgemäße Umsetzung verläuft, wie im Formelblatt angegeben. Sie kann direkt bei erhöhter Temperatur von 100 bis 200°C oder auch bei gleichen Bedingungen in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel wie Cyclohexan, Tetrahydrofuran und insbesondere Toluol oder Xyloldurchgeführt werden.

Als primäre Monoamine eignen sich z.B. solche, die einen am α -C-Atom verzweigten Alkylrest oder Cycloalkylrest aufweisen, und/oder deren Substitutionsprodukte mit Alkyl-, Hydroxyl- oder Äthergruppen von aliphatischen einwertigen Alkoholen, wobei der Alkylrest jeweils 1 bis 5 C-Atome hat, und die der Strukturformel



entsprechen, in der R^4 bis R^6 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen darstellen, jedoch einer der Reste R^4 bis R^6 auch Wasserstoff sein kann und in diesem Falle die beiden anderen zusammen einen Alkylrest von 4 bis 6 C-Atomen darstellen können. Beispielsweise seien genannt Isopropylamin, sek. Butylamin, t-Butylamin, t-Amylamin, t-Hexylamin, t-Heptylamin, t-Octylamin, t-Nonylamin, t-Decylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, 2-Aminobutan-1-ol, 4-Methyl-4-amino-

pentanol-2 und 1-Methoxymethylpropylamin, wobei die Amine von t-Heptylamin an aufwärts eine solche Struktur haben, daß kein Rest mehr als 5 C-Atome hat. Bevorzugt werden t-Butylamin und t-Amylamin eingesetzt.

5

Auf die erfindungsgemäße Weise ist es entgegen dem bisherigen Stand der Technik möglich, Produkte zu erhalten, die einen Mindestgehalt an phenolischen OH-Gruppen von 6,3 Gew.-% aufweisen.

10

Ein solch besonders hoher Gehalt an phenolischen OH-Gruppen ist nun wegen seiner hohen Chemikalienbeständigkeit, vor allem gegenüber organischen Säuren, für die Herstellung von Beschichtungen, insbesondere auf dem Lebensmittelscktor, z. B. für Konservendosen, wünschenswert. Die Erfindung ermöglicht es daher also erstmalig, Formkörper und Überzüge herzustellen, die

15

eine ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit aufweisen. Ferner zeigen sie einen hohen Glanz. Besonders günstig für die Verwendung auf dem Lebensmittelsektor wirkt sich auch die Tatsache aus, daß die als Härter eingesetzten Mannich-Basen keine freien Phenole enthalten. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß die Härtung der Epoxydverbindungen auch bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann.

20

Geeignete Epoxidharze sind z. B. solche mit einer Viskosität von 2000 bis 40000, bevorzugt 5000 bis 15.000 mPa.s/25°C, wie Diglycidyläther auf Basis von Diphenylolpropan und -methan, Glycidyläther von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten (Epoxidnovolake), jeweils einzeln oder im Gemisch sowie im Gemisch mit Glycidyläthern von aliphatischen ein- oder 30 mehrwertigen Alkoholen wie n-Butanol, 2-Äthylhexanol, Butandiol, Pentaerythrit oder Phenolen bzw. Alkylphenolen wie o-Kresol oder p-tert.-Butylphenol, Glycidylestern von Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure. [Die Beschichtungsmassen, die die erfindungsgemäß erhaltenen 35 Amine enthalten, können übliche organische und/oder anorganische Pigmente zur Farbgebung enthalten und weitere übliche Zusätze, wie Thixotropiermittel, z. B. pyrogene Kieselsäure,

20.10.51
- 8 - 10.

Lackhilfsmittel, wie Verlaufs-, Dispergier- und Antiabsetzmittel. Sie können außerdem Lösungsmittel wie niedere Alkohole, Toluol, Xylol, Benzylalkohole, Ketone oder Flexibilisatoren wie Phthalsäureester von einwertigen Alkoholen, z. B. n-Butanol, Amylalkohol, 2-Äthylhexanol, Nonanol, Benzylalkohol einzeln oder im Gemisch, γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, niedriger- und höher-molekulare mehrwertige Alkohole, z.B. Glyzerin, Trimethylol-äthan oder -propan, Äthylenglykol sowie oxäthylierte oder oxpropylierte mehrwertige Alkohole sowie Vernetzungsbeschleuniger enthalten.

Zweckmäßig werden die substituierten Amine als Härtungsmittel in solchen Mengen eingesetzt, die den im Epoxidharz enthaltenen Epoxydgruppen äquivalent sind, jedoch ist in vielen Fällen ein Überschuß bis zu 50 Mol-% möglich. Hervorzuheben ist, daß mit den neuen Vernetzungsmitteln auch bei niedrigen Temperaturen von etwa 0°C, gegebenenfalls schon bei -5°C eine Vernetzung erfolgt. Auch kann bei hoher Luftfeuchtigkeit, und in manchen Fällen sogar unter Wasser ausgehärtet werden.

Man erhält vernetzte Epoxidharzkunststoffe, die eine ausgezeichnete Wasser-, Säure- und Chemiekalienfestigkeit, guten Oberflächenglanz und sehr gute Elastizität besitzen. Die Formkörper können auch als Lamine, Klebstoffe oder Kittbindungen sowie Beschichtungs-, Auskleidungs- und Reparaturmaterial für Betonfußböden und Betonrohre erfindungsgemäß gehärtet vorliegen. Sie können die erfindungsgemäß erhaltenen Umsetzungsprodukte auch als Kunstharzzemente enthalten.

30

In den folgenden Beispielen bedeutet % Gew.-%

Beispiele

- 1a) 730 g t-Butylamin (10 Mol) wurden unter Rühren innerhalb 1 Stunde tropfenweise mit 820 g Formaldehyd (36,5 %ig) (10 Mol) versetzt, wobei die exotherme Reaktion durch Kühlen bei 40°C gehalten wurde. Der Ansatz wurde noch 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in einen Scheidetrichter übergeführt. Nach vollständiger Phasentrennung wurde zunächst das Wasser abgelassen und als obere Phase 814 g (95,5 % d.Th.) N-Methylen-t-butylamin erhalten.
- b) 691 g N-Methylen-t-butylamin (8,13 Mol) wurden innerhalb von 15 Minuten mit 650 g Phenol (6,91 Mol) versetzt und auf 50°C erwärmt, wobei eine exotherme Reaktion einsetzte, die durch Kühlen bei 50°C gehalten wurde. Nach Abklingen der Wärmetönung wurde 2 Stunden bei 50-55°C gerührt, auf 80°C geheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde langsam ein Vakuum von 40-65 mbar angelegt und dieses 30 Minuten aufrechterhalten. Dabei destilliertes Wasser und überschüssiges Amin ab. Die Ausbeute betrug 1268 g (94,6 % d.Th.), und die Viskosität der Mannich-Base lag bei 80 mPa.s bei 25°C; Wasserstoffäquivalent 165; Gehalt an phenolischem Hydroxyl 8,76 %.
- c) 165 g t-Butylamin-Mannich-Base (1 Mol) wurden unter Rühren mit 136 g m-Xylylendiamin (1 Mol) versetzt und auf 120°C erwärmt. Dabei trat die Destillation von t-Butylamin ein (Brüdentemperatur 43°C), das in einem auf 0°C gekühlten Intensivkühler kondensiert wurde. Die Temperatur des Ansatzes stieg innerhalb von 1 Stunde von 120°C auf 140°C und wurde bei dieser Temperatur noch 1 Stunde gehalten, bis die Destillation vollständig beendet war. Es wurden 66 g t-Butylamin (90 % d.Th.) als Destillat erhalten. Die Mannich-Base (Viskosität 35 000 mPa.s bei 25°C) hatte einen phenolischen Hydroxylgruppengehalt von 6,34 % und ein Wasserstoffäquivalent von 76.

2a) 174 g t-Amylamin (2 Mol) wurden unter Rühren mit 160 g Phenol (1,7 Mol) versetzt und 164 g Formaldehyd

BNS 31

- 10 - 12.

- (36,5 %ig) innerhalb 1 Stunde bei 40°C zugetropft. Dann wurde 5 Stunden bei 40°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und der Ansatz in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Phasen wurden getrennt und die Harzphase
- 5 1 Stunde bei 80°C bei einem Vakuum von 40-65 mbar gehalten, wobei restliches Wasser und überschüssiges Amin abdestillieren. Es wurden 320 g (ca. 90 % d.Th.) Mannich-Base mit einer Viskosität von 97 mPa·s erhalten. Der Hydroxylgruppengehalt dieses Produkts betrug 8,08 % und das Wasserstoffäquivalent 179.
- 10 b) 179 g der t-Amylamin-Mannich-Base (1 Mol) wurden unter Rühren mit 136 g m-Xylylendiamin (1 Mol) versetzt und auf 120°C erwärmt. Dabei trat die Destillation von t-Amylamin ein (Brüdentemperatur 75°C). Die Temperatur des Ansatzes stieg innerhalb von 1 Stunde von 120°C auf 140°C
- 15 und wurde bei dieser Temperatur noch 1 Stunde gehalten, bis die Destillation vollständig beendet war. Es wurden 78 g t-Amylamin (89,7 % d.Th.) als Destillat erhalten. Die relativ niedrigviskose Mannich-Base hatte einen phenolischen Hydroxylgruppengehalt von 6,34 % und ein
- 20 Wasserstoffäquivalent von 76.

3) Vergleich

- 435 g phenolfreies Dimethylaminomethylphenol, 7,10 mVal N/g und 6,20 mVal OH/g enthaltend, wurden in 375 g Toluol
- 25 gelöst und 18 Stunden mit 180 g Äthylendiamin am Rückfluß erhitzt. Das Mol-Verhältnis Dimethylaminomethylphenol/Äthylendiamin entsprach 1:1. Das durch Äthylendiamin verdrängte Dimethylamin wurde in Wasser aufgefangen. Nach Abspaltung von ca. 92 % der theoretischen Dimethylamin-
- 30 Menge wurde das Reaktionsgemisch filtriert und durch Destillation unter vermindertem Druck von ca. 25 mbar vom Toluol befreit. Man erhielt eine phenolfreie, viskose Mannich-Base mit einem Gehalt an phenolischen OH-Gruppen von 9,32% und einem Wasserstoffäquivalent von 53,3.

35

4) Vergleich

- 163 g phenolfreies Dimethylaminomethylphenol, 7,10 mVal N/g und 6,20 mVal OH/g enthaltend, wurden, in 150 g Toluol

- 11 - 13.

- gelöst, 19 Stunden lang mit 146 g Triäthylentetramin unter Rückfluß erhitzt. Das Mol-Verhältnis Dimethylaminomethylphenol/Triäthylentetramin entsprach 1:1. Das durch Triäthylentetramin verdrängte Dimethylamin wurde in Wasser aufgefangen. Nach Abspaltung von ca. 91 % der theoretischen Dimethylamin-Menge wurde das Reaktionsgemisch filtriert und durch Destillation unter vermindertem Druck von ca. 25 mbar vom Toluol befreit.
- 5
- 10 Man erhielt eine phenolfreie, viskose Mannich-Base mit einem Gehalt an phenolischen OH-Gruppen von 6,58 % und einem Wasserstoffäquivalent von 53.

Vergleichsversuche 5 bis 7

- 15 In einer Versuchsserie wurden unter den gleichen Bedingungen folgende phenolfreie Mannich-Basen auf ihre Chemikalienbeständigkeit untersucht:
- 20 5) Mannich-Base gemäß Beispiel 1c mit einem Gehalt an phenolischem Hydroxyl von 6,34 % und einem Wasserstoffäquivalent von 76.
- 6) Vergleich:
- 25 Mannich-Base gemäß Vergleichs-Beispiel 3 mit einem Gehalt an phenolischem Hydroxyl von 9,32 % und einem Wasserstoffäquivalent von 53,3.
- 7) Vergleich:
- 30 Mannich-Base gemäß Vergleichs-Beispiel 4 mit einem Gehalt an phenolischem Hydroxyl von 6,58 % und einem Wasserstoffäquivalent von 53.

- 12 - 14

Herstellung der Beschichtungen

100 g eines niedrigmolekularen Diphenylolpropan-Di-
glycidyläthers mit einer Viskosität von ca. 9000 mPa.s
(25°C) und einem Epoxidäquivalentgewicht von 185 wurden
mit 8 g Titanäioxid vom Rutiltyp und 8 g Eisenoxid-schwarz
5 unter Zuhilfenahme von 1 g eines mit i-Butanol verätherten
Harnstoff-Formaldehydharzes und 0,5 g eines als Verlauf-
mittel geeigneten Siliconöls angerieben.

10 Auf entfetteten und entrosteten Eisenblechen (8 x 5 x 0,2
cm) wurden Beschichtungen aus dem pigmentierten Epoxid-
harz und der Mannich-Base gemäß Beispiel c bzw. ihren
Lösungen in m-Xylylendiamin als Härtungsmittel aufge-
tragen, wobei Epoxidharz und Härtungsmittel entsprechend
ihrem Epoxydäquivalent und Wasserstoffäquivalentgewicht
15 gemischt wurden. Zur besseren Vermischung wurden die
Härtungsmittel, wenn notwendig, mit Äthylalkohol oder
anderen geeigneten Alkoholen auf ca. 5000 mPa.s (25°C)
verdünnt. Die Beschichtung wurde dreimal allseitig im Ab-
stand von je 24 Stunden aufgetragen, so daß eine Schicht-
20 stärke von etwa 500 µm resultierte.

Diese beschichteten Bleche wurden nach einer Durchhärtungs-
zeit von 14 Tagen in verschiedenen Medien zur Prüfung der
Chemikalienbeständigkeit gelagert. Die Veränderungen der
25 Filme wurde täglich beobachtet.

Die Ergebnisse sind nachstehenden Tabellen zu ent-
nehmen. d bedeutet Tag.

30 Aus den Vergleichs-Beispielen 5 bis 7 ist zu ersehen, daß für eine
ausreichende Chemikalienbeständigkeit, insbesondere eine Beständig-
keit gegenüber organischen Säuren neben einem Gehalt von phenolischem
Hydroxyl > 6,3 Gew.-% als basischer Partner der Mannich-Base unbe-
dingt Xylylendiamin bzw. dessen Hydrierungsprodukt erforderlich ist.

Prüfung der Chemikalienbeständigkeit

Versuch

Behandlung mit	Beispiel 5	Beispiel 6 (Vergleich)	Beispiel 7 (Vergleich)
Essigsäure 5 %	geringer Filmangriff nach 16d, stärkerer Filmangriff nach 70d	starker Filmangriff nach 3d, Filmzerstörung nach 15d	starker Filmangriff nach 3d, Filmzerstörung nach 16d
Milchsäure 5 %	geringer Filmangriff nach 36d, stärkerer Filmangriff nach 75d	starker Filmangriff nach 7d, Filmzerstörung nach 25d	starker Filmangriff nach 8d, Filmzerstörung nach 28d
Schwefelsäure 78 %	sofortige Oberflächenverfärbung, nach 35d Ausbildung einer Oxidations-Schutzschicht	sofortige Oberflächenverfärbung, nach 20d Ausbildung einer Oxidations-Schutzschicht	sofortige Oberflächenverfärbung, nach 20d Ausbildung einer Oxidations-Schutzschicht
Salpetersäure 20 %	Oberflächenverfärbung nach 8d, kein weiterer Filmangriff	Oberflächenverfärbung nach 5d, kein weiterer Filmangriff	Oberflächenverfärbung nach 6d, kein weiterer Filmangriff
Phosphorsäure 40 %	Oberflächenverfärbung nach 8d, geringer Filmangriff nach 18d, stärkerer nach 60d	Oberflächenverfärbung nach 6f, geringer Filmangriff nach 10d, stärkerer nach 40d	Oberflächenverfärbung nach 7d, geringer Filmangriff nach 7d, stärkerer nach 35d

SECRET

- 14 - 16.

Behandlung mit	5	6 (Vergleich)	7 (Vergleich)
Methyl- äthylketon	geringer Filmangriff nach 2d, starker Filmangriff nach 14d	geringer Filmangriff nach 2d, starker Filmangriff nach 6d	geringer Filmangriff nach 1d, starker Filmangriff nach 5d
Äthyl- alkohol, vergällt 96 %	kein Filmangriff innerhalb von 90d	Filmerweichung nach 50 d	Filmerweichung nach 35 d

15. 12.
20. 01.

3124232

HOE 81/F 149

Formelblatt

